



# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

11002 U.S. PTO  
10/066644  
02/06/02

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le **25 JAN. 2002**

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (1) 42 93 59 30  
[www.inpi.fr](http://www.inpi.fr)

**BREVET D'INVENTION****CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11 235\*02

**DÉPARTEMENT DES BREVETS**

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

**DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 1.**

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 113 W / 260899

<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif)		JPN/MB/DSCHYDR	
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>		0101271	
<b>TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b>			
METHODE ET DISPOSITIF POUR EVALUER EN COURS DE FORAGE LA CAPACITE DE FLUIDES DE PUTTS A FORMER DES HYDRATES			
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b> Alfred ELMALEH Chef du Département Brevets INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE 1 & 4, Avenue de Bois Préau 92852 RUEIL MALMAISON CEDEX			
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b> (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
<b>Nom</b>		DALMAZZONE	
<b>Prénoms</b>		Christine	
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	2 rue St Symphorien	
	<b>Code postal et ville</b>	78000	VERSAILLES
<b>Société d'appartenance (facultatif)</b>			
<b>Nom</b>		HERZHAFT	
<b>Prénoms</b>		Benjamin	
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	6 bis rue de Saint Cloud	
	<b>Code postal et ville</b>	92150	SURESNES
<b>Société d'appartenance (facultatif)</b>			
<b>Nom</b>		AUDIBERT	
<b>Prénoms</b>		Annie	
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	10 Place Blanche de Castille	
	<b>Code postal et ville</b>	78290	CROISSY SUR SEINE
<b>Société d'appartenance (facultatif)</b>			
<b>DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)</b>			
Alfred ELMALEH Chef du Département Brevets			



# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMISE DES COPIES DATE <b>9 FEV 2001</b> LIEU <b>75 INPI PARIS</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0101771</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	
<b>Vos références pour ce dossier :</b> <i>(facultatif)</i>		JPN/MB/DSCHYDR	
<b>6 MANDATAIRE</b>			
Nom		ELMALEH	
Prénom		Alfred	
Cabinet ou Société		INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel			
Adresse	Rue	1 & 4 Avenue de Bois Préau	
	Code postal et ville	92852	RUEIL MALMAISON CEDEX FRANCE
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>			
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>			
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>			
<b>7 INVENTEUR (S)</b>			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non <b>Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée</b>	
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		<b>Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques</b> <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		<b>Uniquement pour les personnes physiques</b> <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt <i>(joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence) :</i>	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire)  Alfred ELMALEH Chef du Département Brevets		<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b>   A. TROUDART	

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.



26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 540 W / 260899

REMISE DES PIÈCES DATE <b>09 FEV 2001</b> LIEU <b>75 INPI PARIS</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0101771</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE <b>09 FEV. 2001</b> PAR L'INPI		Réservé à l'INPI <b>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</b> INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE DEPARTEMENT BREVETS 1 & 4 Avenue de Bois Préau 92852 RUEIL MALMAISON CEDEX FRANCE	
Vos références pour ce dossier (facultatif) JPN/MB/DSCHYDR			
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
<i>Demande de brevet initiale</i> <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i>		N°	Date <input type="text"/>
		N°	Date <input type="text"/>
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		<input type="checkbox"/>	N° <input type="text"/> Date <input type="text"/>
<b>3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b>			
METHODE ET DISPOSITIF POUR EVALUER EN COURS DE FORAGE LA CAPACITE DE FLUIDES DE PUITTS A FORMER DES HYDRATES			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation Date <input type="text"/> N° Pays ou organisation Date <input type="text"/> N° Pays ou organisation Date <input type="text"/> N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5 DEMANDEUR</b>		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE	
Prénoms			
Forme juridique		Organisme Professionnel	
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	1 & 4 Avenue de Bois Préau	
	Code postal et ville	92852	RUEIL MALMAISON CEDEX
Pays		FRANCE	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)		01 47.52.60.00	
N° de télécopie (facultatif)		01 47.52.70.03	
Adresse électronique (facultatif)			

La perte des propriétés rhéologiques de la boue (due au cassage de l'émulsion eau dans huile par les cristaux d'hydrates dans le cas des boues inverses à l'huile, et à la croissance des cristaux dans le cas des boues à l'eau), peut provoquer l'interruption des opérations de forage, voire la perte du puits, sans oublier les problèmes de sécurité liés à la dissociation des hydrates formés (propulsion à grande vitesse de bouchons d'hydrates solides). De plus, lors du retour de boue en surface, d'importantes quantités de gaz peuvent être libérées en surface.

Les solutions opérationnelles classiquement utilisées par les opérateurs consistent en l'utilisation de boues à l'eau ou à l'huile comportant des inhibiteurs thermodynamiques de formation d'hydrates. Les inhibiteurs les plus couramment utilisés sont les sels et les glycols, utilisés en proportions importantes (des concentrations de 20 à 30% en sel sont classiques), ce qui n'est pas sans poser d'importants problèmes de corrosion et de toxicité, ou de logistique.

Pour déterminer les zones pression/température où des hydrates de gaz sont susceptibles de se former dans la boue de forage (conditions thermodynamiques d'utilisation), on se fonde à l'heure actuelle sur des essais réalisés en réacteur sur des solutions aqueuses (formulations simplifiées ou modèles), ou sur des modèles thermodynamiques qui ont été validés d'après des expériences en cellule PVT sur des fluides simples ou modèles. L'action des

5           La présente invention concerne le domaine des opérations de forage, en particulier en offshore profond et notamment très profond. Ces opérations engendrent des problèmes techniques de plus en plus complexes étant données les conditions extrêmes rencontrées à ces profondeurs d'eau. Il est par exemple possible, d'observer des températures voisines de 0°C et des pressions proches  
10 de 400 bars au fond de l'eau (mud line). Par conséquent, le fluide de forage en circulation dans le puits, soumis à ces conditions, doit conserver ses propriétés dans une gamme très large de températures, par exemple entre 0°C et 200°C.

          Les conditions de température et de pression de fond citées précédemment sont particulièrement favorables à la formation des hydrates de  
15 gaz. Les hydrates de gaz sont des structures solides comprenant de l'eau et du gaz. L'eau contenue dans les fluides de forage forme, sous certaines conditions de températures et de pression qui dépendent essentiellement de la composition de la phase aqueuse, une cage solide qui emprisonne les molécules de gaz. La formation de ces hydrates de gaz solides peut avoir des  
20 conséquences particulièrement graves par l'agglomération et le dépôt des cristaux d'hydrate pouvant entraîner le bouchage de la tête de puits, des lignes auxiliaires de contrôle, ainsi que de l'annulaire.

On connaît les études publiées de Handa (Handa, Y.P., (1986a), Compositions, enthalpies of dissociation and heat capacities in the range 85 to 270 K for clathrate hydrates of methane, ethane, propane, and enthalpy of dissociation of isobutane hydrate, as determined by a heat-flow calorimeter, J. Chem. Thermodynamics, 18, 915-921. Handa, Y.P., (1986b), Calorimetric studies of laboratory synthesized and naturally occurring gas hydrates, In Proc. AIChE Annual Meeting, Miami Beach, Nov. 2-7 ; Handa, Y.P., (1988), A calorimetric study of naturally occurring gas hydrates, Ind. Eng. Chem. Res., 27, 872-874) qui a développé une technique calorimétrique pour déterminer les compositions, enthalpies de dissociation et chaleurs spécifiques des hydrates de xénon, krypton, de méthane, propane et éthane et isobutane, ainsi que d'échantillons d'hydrates de gaz naturels. Il a utilisé pour cette étude un calorimètre type calvet SETARAM BT qui permet de travailler sur des échantillons de plusieurs grammes, ce qui réduit bien sûr la gamme de vitesse de balayage en température utilisable (à cause des problèmes de transfert thermique dans l'échantillon) mais permet des mesures très précises d'enthalpies et des propriétés thermiques.

Koh et al. (1998) du King's College de Londres (Koh, C.A., Westacott, R.E., Hirachand, K., Zugic, M., Zhang, W., Savidge, J.L., (1998), Low dosage natural gas hydrate inhibitor evaluation, In Proc. 1998 Intern. Gas research Conference, San Diego, USA, Nov. 8-11, Vol I, 194-200.) ont récemment utilisé la DSC pour tester des inhibiteurs d'hydrates. Comme leur appareil ne

additifs inhibiteurs est généralement testée sur des hydrates modèles (THF ou fréon) qui permettent de travailler en sécurité à la pression atmosphérique.

Il n'existe pas à l'heure actuelle de méthode simple, rapide et fiable de détermination des conditions de formation des hydrates de gaz dans les fluides  
5 de forage, qui soit directement applicable sur chantier, à des températures voisines de 0°C et sous pression de gaz naturel. L'importance de travailler sur des boues réelles, c'est-à-dire des échantillons de boue prélevés à la surface, est liée tout particulièrement à l'influence des constituants, notamment les solides, dont on ne peut pas a priori quantifier l'action sur la formation de  
10 l'hydrate.

Les techniques existantes de détermination des points de dissociation d'hydrates dans les boues de forage utilisent des mesures en cellules PVT, ou en réacteur, et suivent la consommation de gaz et la variation de pression (à volume constant). Les inconvénients de ces techniques sont liés à la lourdeur  
15 de la mise en œuvre (temps d'expérience important) et aux difficultés à travailler avec des fluides complexes, en particulier contenant des solides.

Pratiquement tout phénomène physico-chimique se caractérisant par un changement d'enthalpie (réaction chimique, transition, fusion...) peut être caractérisé par DSC (« Differential Scanning Calorimetry »). Cependant,  
20 l'application de cette technique à la caractérisation des hydrates s'est limitée aux hydrates modèles, qui peuvent se former à pression atmosphérique.



dangereuses de conditions Pression/Température de formation d'hydrates, donc de choisir la boue la plus adaptée à ses conditions de forage, actuelles ou futures, voire de tester in situ des additifs inhibiteurs d'hydrates dans des conditions très proches de la réalité. Dans le cas des boues à l'huile, qui sont  
5 des émulsions inverses eau dans huile, on peut avoir également la possibilité de déterminer si la formation des hydrates risque de casser l'émulsion, donc de faire perdre au fluide ses propriétés rhéologiques. L'utilisation conjointe d'un logiciel de détermination de profil thermique dans la boue en cours de forage permettra de situer précisément les risques d'apparition d'hydrates pendant  
10 l'opération.

Ainsi, la présente invention concerne une méthode de détermination des conditions de formation d'hydrate de gaz dans un fluide de puits. Selon la méthode, on effectue les étapes suivantes :

- 15 - on prélève un échantillon de fluide,
- on place cet échantillon dans une cellule de calorimétrie,
- on effectue sur cet échantillon un thermogramme témoin dans une plage de température comprise entre  $T_1$  et  $T_2$ ,
- on effectue sur ce même échantillon un second thermogramme dans la  
20 même plage et sous une pression  $P_h$  d'un gaz d'hydrocarbure,  $T_1$  étant une température suffisamment basse pour obtenir la formation d'hydrate dans

travaille pas en pression, ils ont étudié des hydrates modèles de THF qui se forment à pression atmosphérique. Ils ont travaillé avec un refroidissement en balayage de température pour déterminer les degrés de surfusion en fonction du type d'inhibiteur et ont également réalisé des études en isotherme après  
5 une trempe rapide de l'échantillon pour observer la cristallisation des hydrates de THF en fonction du temps. Ils ont ainsi pu tracer des courbes dites TTT (temps – température – transformation), qui permettent de comparer l'effet cinétique des inhibiteurs sur la formation de l'hydrate.

Fouconnier et al. (1999) de l'Université de Compiègne Fouconnier, B.,  
10 Legrand, V., Komunjer, L., Clausse, D., Bergflodt, L., Sjöblom, J., (1999), Formation of trichlorofluoromethane hydrate in w/o emulsions studied by DSC, Progr. Colloid Polym. Sci., 112, 105-108) ont utilisé la DSC à pression atmosphérique pour étudier la formation d'hydrates modèles de trichlorofluorométhane dans des émulsions eau dans huile stabilisées par du  
15 Berol 26. La formation d'hydrates a bien été observée par DSC en balayage de température.

L'objet de la présente invention est de disposer sur un site de forage (en cabine de diagraphies et de surveillance de la boue « mud logging ») d'un dispositif de détermination des risques de formation d'hydrates sur un fluide  
20 de puits réel, par la mesure de la température de dissociation d'hydrates à une pression de gaz donnée, suivant la technique DSC (Differential Scanning Calorimetry). Ces mesures permettent à l'opérateur de prédire les zones

La présente invention sera mieux comprise et ses avantages apparaîtront plus clairement à la lecture des exemples suivants, nullement limitatifs, illustrés par les figures ci-après annexées, parmi lesquelles :

- 5       - la figure 1 illustre le principe de la cellule de mesure du dispositif,
- la figure 2 illustre le schéma complet du dispositif,
- les figures 3a et 3b montrent des exemples de détermination de la température de dissociation d'hydrates,
- les figures 4 et 5 montrent deux thermogrammes obtenus sur deux
- 10       échantillons de boue de forage.

La DSC (Differential Scanning Calorimetry) ou AED (Analyse Enthalpique Différentielle) est une technique qui permet de mesurer les échanges de chaleur entre un échantillon et une référence en fonction de la

15 température ou du temps. L'enregistrement de ces mesures est dénommé thermogramme. Plusieurs types d'appareil de DSC existent, et sont disponibles commercialement. Leur fonctionnement repose sur le principe ci-après décrit.

La figure 1 représente schématiquement un dispositif de mesure 1

20 dans lequel un échantillon de fluide S est contenu dans un creuset 2, qui peut être ouvert à l'atmosphère ou scellé et mis sous pression sous un gaz déterminé, suivant les conditions expérimentales. Un deuxième creuset (non

ledit échantillon à  $P_h$  de gaz,  $T_2$  étant suffisamment haute pour obtenir la dissociation d'hydrate,

- on identifie un pic dans le second thermogramme correspondant à la zone de dissociation des hydrates et on en déduit une température de dissociation des hydrates,

- on détermine les conditions de formation d'hydrate pour le fluide considéré.

Dans une variante, la pression  $P_h$  peut être déterminée en fonction de la pression du fluide de puits dans le voisinage des zones où l'apparition d'hydrate est critique.

On peut tester l'efficacité d'additifs anti-hydrate en les ajoutant dans une proportion déterminée audit échantillon de fluide.

$T_1$  et  $T_2$  peuvent être respectivement égaux à  $-20^{\circ}\text{C}$  et  $35^{\circ}\text{C}$ .

Les mesures d'obtention des thermogrammes peuvent être effectuées selon un gradient de température de balayage compris entre  $0,5$  et  $5^{\circ}\text{C}/\text{minute}$ , et de préférence à  $2^{\circ}\text{C}/\text{minute}$ .

On peut utiliser du  $\text{CH}_4$  pour le gaz de saturation de l'échantillon.

La présente invention concerne également un système pour la mise en œuvre de la méthode précédente, caractérisé en ce qu'il comporte en combinaison : un appareil de mesure calorimétrique, des moyens de mise en pression de la cellule de mesure dudit appareil par un gaz d'hydrocarbure, des moyens d'enregistrement de thermogramme.

$$E = \sum_i e_i = \sum_i \frac{\varepsilon}{\lambda} \frac{dq_i}{dt} = \frac{\varepsilon}{\lambda} \frac{dQ}{dt} \quad (2)$$

La mesure différentielle est réalisée en connectant les capteurs de la référence et de l'échantillon en opposition. La relation exacte entre le flux de chaleur et la puissance électrique enregistrée est obtenue par étalonnage.

5 L'équation de base de cette technique est la suivante :

$$\frac{dh}{dt} = \frac{dq}{dt} + (C_e - C_r) \frac{dT_p}{dt} + RC_e \frac{d^2q}{dt^2} \quad (3)$$

$dh/dt$  = chaleur libérée ou absorbée par l'échantillon (W)

$dq/dt$  = puissance enregistrée par le calorimètre (W)

$C_e$  = capacité calorifique de l'échantillon (J/K)

10  $C_r$  = capacité calorifique de la référence (J/K)

$T_p$  = température du bloc thermostatique (K)

$t$  = temps (s)

$R$  = résistance thermique (K/W)

La chaleur dégagée par l'échantillon est donc la somme de trois  
 15 termes : le premier représente la puissance enregistrée par le calorimètre, le  
 deuxième exprime le décalage entre la ligne de base et le niveau zéro du  
 signal, dû aux différences de chaleurs spécifiques entre l'échantillon et la  
 référence, et le dernier rend compte des phénomènes transitoires liés aux  
 échanges de chaleur entre l'échantillon et le bloc thermostatique,  $R$  étant la  
 20 résistance thermique entre l'échantillon et le four et  $RC_e$  étant la constante de  
 temps de la cellule contenant le produit. La chaleur libérée ou absorbée par

représenté), identique, peut contenir un échantillon de référence, ou être laissé vide. Les deux creusets 2 sont placés chacun dans un puits du four 3 comportant des moyens thermostatiques qui permettent d'imposer un programme de température. Les divers appareils existants diffèrent  
 5 principalement par le principe de mesure des échanges thermiques. Dans les plus simples, un thermocouple est utilisé pour mesurer la différence de température entre les deux creusets en un point de leur paroi (en général, le dessous). Le flux thermique est déduit de cette différence de température par calibrage.

10 Des appareils de DSC plus complexes utilisent le principe Calvet pour mesurer très précisément les échanges de chaleur. Le principe de l'appareil est celui schématisé sur la figure 1. Les deux creusets cylindriques 2 sont placés dans deux capteurs 4 indépendants, formés d'une série de thermocouples qui entourent le creuset. Chaque thermocouple mesure la différence de  
 15 température entre le creuset et le four, dans la direction radiale. Cette différence de température est reliée au flux local de chaleur  $dq/dt$  échangé entre le creuset et le four par :

$$e_i = \frac{\varepsilon}{\lambda} \frac{dq_i}{dt} \quad (1)$$

avec  $e_i$ , la force électrique libérée par le couple  $i$ ,  $\varepsilon$  sa constante  
 20 thermoélectrique et  $\lambda$  la conductivité thermique du matériau du capteur. Tous les couples sont connectés de telle façon que le capteur libère une force électrique totale  $E$  reliée à l'échange thermique global  $dQ/dt$  par :

comme les gazoles, les bitumes et les pétroles bruts.

La ligne de base est le thermogramme obtenu en absence de tout phénomène thermique. La forme de cette ligne de base dépend entièrement de l'évolution de la capacité calorifique de la cellule contenant l'échantillon. Dans le cas où un phénomène thermique s'accompagne d'une variation de la chaleur massique de l'échantillon, il y aura un décalage entre les lignes de base avant et après le phénomène en question.

Une mesure de l'aire du signal permet de remonter directement à la chaleur totale mise en jeu au cours du phénomène thermique. L'étude de la fusion de corps purs, dont on connaît précisément l'enthalpie massique de fusion, permet d'étalonner le calorimètre.

Contrairement à l'analyse thermique différentielle, les températures ne sont pas directement repérées en DSC. L'étalonnage en température est effectué à partir de l'étude de la fusion de corps purs. La différence entre la température de l'échantillon  $T_e$  et la température programmée  $T_p$  est liée à la vitesse de chauffe, au flux de chaleur  $dQ/dt$  et aux propriétés thermiques du creuset et du capteur suivant l'équation :

$$T_p - T_e = RC_e \frac{dT_p}{dt} - R \frac{dQ}{dt} \quad (4)$$

Pour déterminer la température de dissociation des hydrates de gaz, on procède comme suit. On utilise de préférence un calorimètre adapté à travailler sous atmosphère contrôlée et sous pression, par exemple le

l'échantillon est donc directement reliée à la puissance enregistrée par le calorimètre. Par conséquent, un seul point d'étalonnage permet d'utiliser quantitativement les thermogrammes sur tout le domaine de températures accessible par l'appareil.

5           La DSC peut être utilisée dans trois types d'applications (Claudy, P., (1999), Analyse Calorimétrique Différentielle (DSC)-Application à la chimie. L'Actualité Chimique, Mars 1999, 13-22.) :

- Thermodynamique : mesures de chaleurs spécifiques, transitions (transitions du premier ordre, fusion, cristallisation, transformations  
10 électriques et magnétiques, transitions vitreuses...), déterminations de pureté, étude de phases dispersées (thermoporosimétrie, émulsions...)

- Cinétique : différents types de mesures peuvent être réalisés à partir de la relation entre la température, le temps et les degré d'avancement d'une réaction (études isothermes, mesures de cinétique à vitesse de balayage  
15 constante ou variable). On peut ainsi déterminer l'ordre d'une réaction et l'énergie d'activation.

- Analytique : le signal calorimétrique peut être relié dans de nombreux cas à la transformation d'un composé particulier. La mesure de l'énergie correspondante permet la détermination de la masse du composé. La  
20 DSC est utilisée par exemple pour caractériser la silice dans les ciments, les formes polymorphes en pharmacie, différentes formes de polymères, et peut également être facilement appliquée à la caractérisation de fluides complexes



de chaleur, alors que le raccordement est en dehors du four. Un autre raccord sert à effectuer un balayage d'azote pendant l'analyse, afin d'éviter toute condensation de l'eau à basse température. Le creuset servant de référence est vide. On introduit dans le creuset destiné à la mesure 20 à 50 mg d'échantillon  
5 à l'aide d'une seringue.

On réalise d'abord une analyse de l'échantillon à pression atmosphérique ou sous pression de gaz neutre pour obtenir un thermogramme "blanc" ou "témoin", qui regroupe l'ensemble des signaux thermiques non imputables aux hydrates. On réalise ensuite la même analyse sous pression de  
10 gaz d'hydrocarbure, gaz naturel ou autre, l'échantillon étant refroidi à une température suffisamment basse pour que l'hydrate se forme rapidement, la température devant être d'autant plus basse que la pression est faible. On utilise, par exemple, un système de refroidissement à l'azote liquide, par exemple référencé 14 sur la figure 2. On réchauffe ensuite l'échantillon à une  
15 vitesse comprise entre 0,5 et 5°C/min, de préférence à 2°C/min, jusqu'à une température proche de l'ambiante (entre 25 et 35°C). L'apparition d'un pic dans la zone où l'enregistrement du thermogramme témoin n'en présente pas, correspond à la formation d'hydrate. En cas de doute (apparition de pics dans des zones différentes), on peut faire varier la pression d'étude, le pic  
20 correspondant aux hydrates devant alors se déplacer vers des températures d'autant plus élevées que la pression augmente.

Les figures 3a et 3b illustrent la détermination de la température de

calorimètre DSC111 de la Société SETARAM (France), équipé de cellules à pression contrôlée. Sur la figure 1, la référence 5 désigne la jonction avec des moyens de mise sous pression de l'échantillon par un gaz hydrocarbure. La référence 6 désigne une jonction avec des moyens de balayage du puits et de la cellule par du gaz inerte, par exemple de l'azote. Ce calorimètre fonctionne sur le principe Calvet décrit précédemment et est un des appareils les plus précis. Son four peut être facilement refroidi jusqu'à  $-120^{\circ}\text{C}$  par une circulation d'azote froid gazeux.

La figure 2 illustre le schéma de principe de l'appareil. Le dispositif DSC 10 reçoit les deux cellules : M contenant l'échantillon à tester et R contenant la référence. Dans le cas présent, la cellule de référence est vide. On applique une pression de gaz sur les cellules de référence et de mesure à l'aide d'un panneau de contrôle de pression 11 composé principalement d'un réservoir tampon 12 de 0,4 litre, pour compenser toutes les variations de pression dues à la consommation (ou à la libération) de gaz pendant la formation (ou la dissociation) des hydrates. La pression est mesurée avec un manomètre 13 de précision 0-100 Bars avec une résolution de 1 bar. Chaque cellule à pression contrôlée est composée d'un creuset cylindrique en acier d'une capacité de 0,27 ml, relié à chaque extrémité à un tube fin en acier qui se termine par un raccordement, et scellé à l'autre extrémité par un bouchon en acier serti avec un joint en aluminium. Une fois positionné dans le capteur DSC, le creuset se retrouve exactement au niveau de la zone sensible aux flux

isotherme pour être sûr d'être à l'équilibre, par exemple 15 minutes à  $-20^{\circ}\text{C}$ .  
On effectue un premier balayage en température jusqu'à  $20$  à  $30^{\circ}\text{C}$ , en pression de gaz neutre (azote) ou à la pression atmosphérique, de façon à obtenir le thermogramme témoin. La vitesse de balayage sera comprise entre  
5  $0,5$  et  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , de préférence  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . On relève ensuite les conditions extrêmes de pression rencontrées dans la zone sensible où l'on risque de former des hydrates. Après retour à la température initiale (par exemple,  $-20^{\circ}\text{C}$ ), les cellules sont mises sous la pression de gaz hydrocarbure, gaz naturel ou autre, représentative des conditions du site (maximum 400 Bars). On répète la même  
10 analyse en balayage de température, à la même vitesse de réchauffement, mais cette fois-ci sous pression contrôlée de gaz naturel. L'apparition d'un pic dans la zone où le témoin n'en présente pas est liée à la dissociation de l'hydrate. On détermine la température de dissociation suivant la technique décrite précédemment (suivant le type de pic, température onset  $T_f$  ou  
15 température du sommet  $T_s$ ).

Cette procédure peut être répétée à plusieurs pressions différentes suivant les pressions représentatives du site. L'utilisation conjointe d'un logiciel prédictif de détermination de profil thermique dans la boue en cours de forage permettra de situer avec précision le moment du forage où il y a risque  
20 d'apparition d'hydrates dans le fluide de puits en circulation.

Exemples :

dissociation de l'hydrate en utilisant avantageusement des techniques d'analyse calorimétrique par identification de la température de début du signal thermique, dite température "onset"  $T_f$ , qui correspond à l'intersection entre la tangente 20 à la plus grande pente du pic 21 et la ligne de base 22 (figure 3a). Dans le cas des fluides complexes (comme les émulsions eau dans huile que sont les boues à l'huile), on peut se trouver en présence d'un pic mal défini. On préférera dans ce cas déterminer la température  $T_s$  correspondant au sommet du pic 23 (figure 3b).

10 Dans le cas d'application sur un chantier de forage, par exemple dans une cabine de « mud logging », il est indispensable de rendre ADF ce type de calorimètre. Les cellules sont adaptées à supporter des pressions voisines de 400 bars (conditions extrêmes rencontrées en offshore profond), afin de réaliser des mesures dans les conditions les plus proches possible de la réalité. Ces  
15 cellules peuvent être fermées ou à balayage de gaz. L'avantage du balayage est d'assurer une meilleure diffusion du gaz dans l'échantillon grâce à l'agitation due au bullage. Il est donc nécessaire de disposer d'un système de compression de gaz pour travailler à des pressions supérieures à 150 bars.

La procédure consiste à prélever un échantillon de fluide de puits au  
20 retour de boue et à l'introduire dans la cellule de mesure à l'aide d'une seringue (entre 20 et 50 mg). La température initiale du calorimètre est programmée de préférence à  $-20^{\circ}\text{C}$  maximum. On effectue ensuite un

## REVENDEICATIONS

1. Méthode de détermination des conditions de formation d'hydrate de gaz dans un fluide de puits, caractérisée en ce que l'on effectue les étapes
- 5 suivantes :
- on prélève un échantillon de fluide,
  - on place cet échantillon dans une cellule de calorimétrie,
  - on effectue sur cet échantillon un thermogramme témoin dans une plage de température comprise entre T1 et T2,
  - 10 - on effectue sur ce même échantillon un second thermogramme dans la même plage et sous une pression Ph d'un gaz d'hydrocarbure, T1 étant une température suffisamment basse pour obtenir la formation d'hydrate dans ledit échantillon à Ph de gaz, T2 étant suffisamment haute pour obtenir la dissociation d'hydrate,
  - 15 - on identifie un pic dans le second thermogramme correspondant à la zone de dissociation des hydrates et on en déduit une température de dissociation des hydrates,
  - on détermine les conditions de formation d'hydrate pour le fluide considéré.
- 20 2. Méthode selon la revendication 1, dans laquelle la pression Ph est déterminée en fonction de la pression du fluide de puits dans le voisinage des zones où l'apparition d'hydrate est critique.

- Détermination de la température de dissociation des hydrates de méthane sur une boue à l'huile sans alourdissant à 75 bars (Figure 4), le pic d'hydrate 30 se situe vers  $-1^{\circ}\text{C}$ , il est possible de voir également un pic 31 vers  $-32^{\circ}\text{C}$  qui correspond à la fusion de la glace contenue dans les gouttelettes d'eau.

- Détermination de la température de dissociation des hydrates de méthane sur une boue à l'huile complète à 65 bars (Figure 5), le pic d'hydrate 32 se situe vers  $-5^{\circ}\text{C}$ , il est possible de voir également un pic 33 important vers  $-32^{\circ}\text{C}$  qui correspond également à la fusion de la glace contenue dans les gouttelettes d'eau.

FIG.1

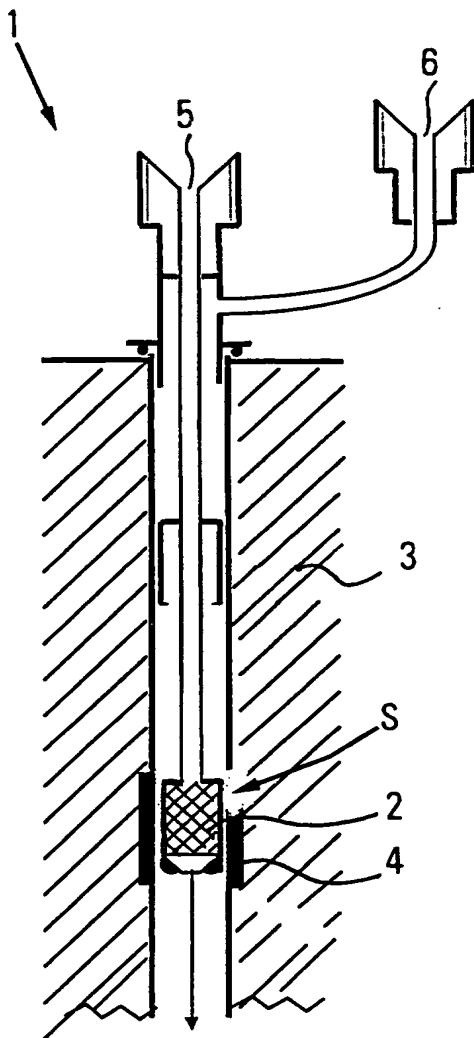
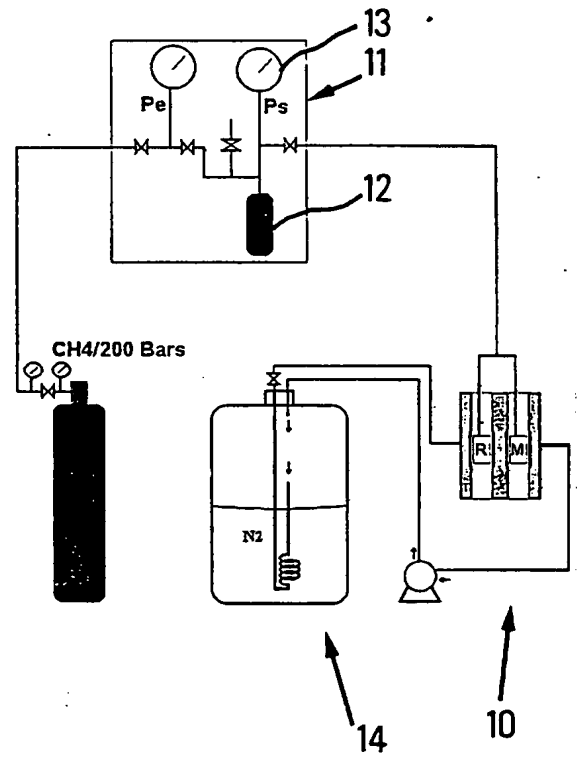


FIG.2



3. Méthode selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle on teste l'efficacité d'additif anti hydrate en les ajoutant dans une proportion déterminée audit échantillon de fluide.
4. Méthode selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle T1 et T2  
5 sont respectivement égaux à  $-20^{\circ}\text{C}$  et  $35^{\circ}\text{C}$ .
5. Méthode selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle les thermogrammes sont effectués selon un gradient de température compris entre  $0,5$  et  $5^{\circ}\text{C}/\text{minute}$ , et de préférence à  $2^{\circ}\text{C}/\text{minute}$ .
6. Méthode selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle on  
10 utilise du  $\text{CH}_4$  pour ledit gaz.
7. Système pour la mise en œuvre de la méthode selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comporte en combinaison : un appareil de mesure calorimétrique, des moyens de mise en pression de la cellule de mesure dudit appareil par un gaz d'hydrocarbure,  
15 des moyens d'enregistrement de thermogramme.



FIG.4

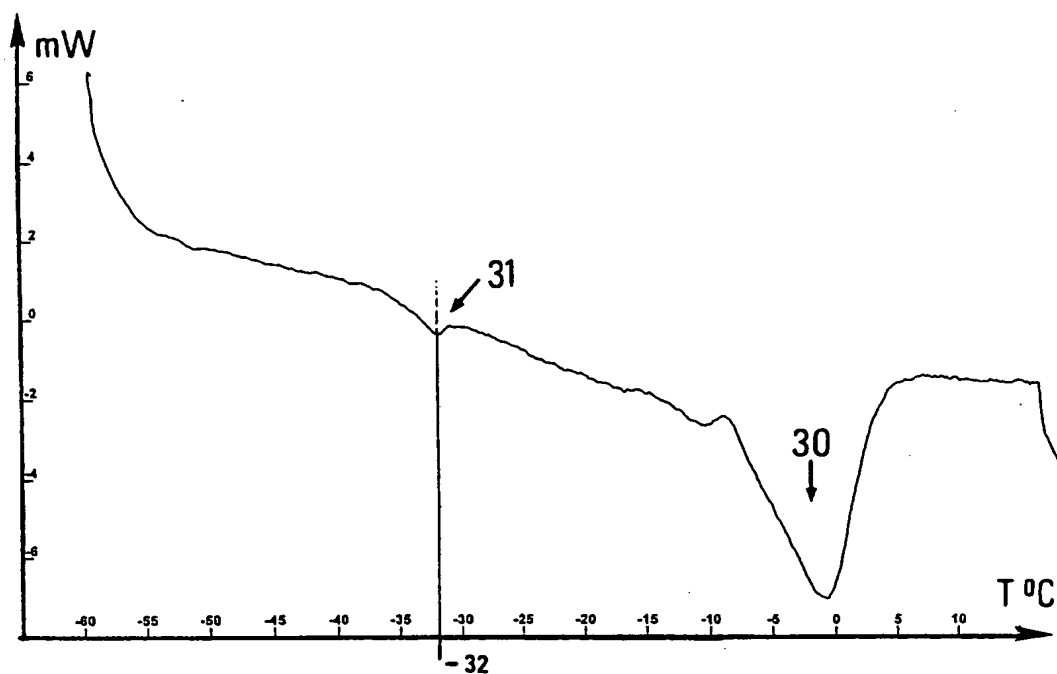


FIG.5

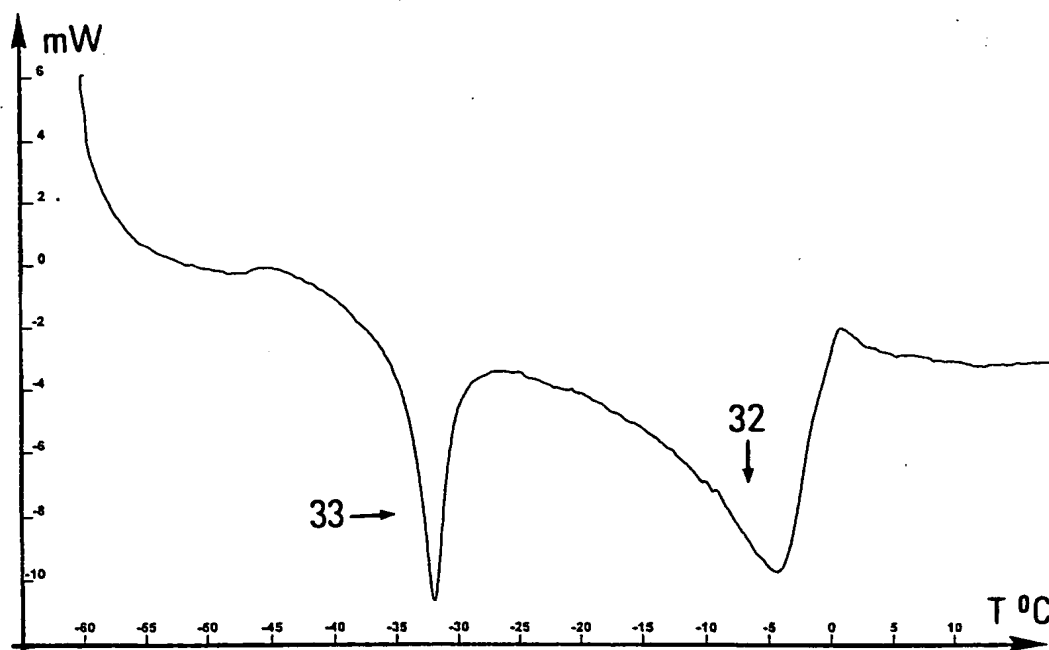


FIG.3A

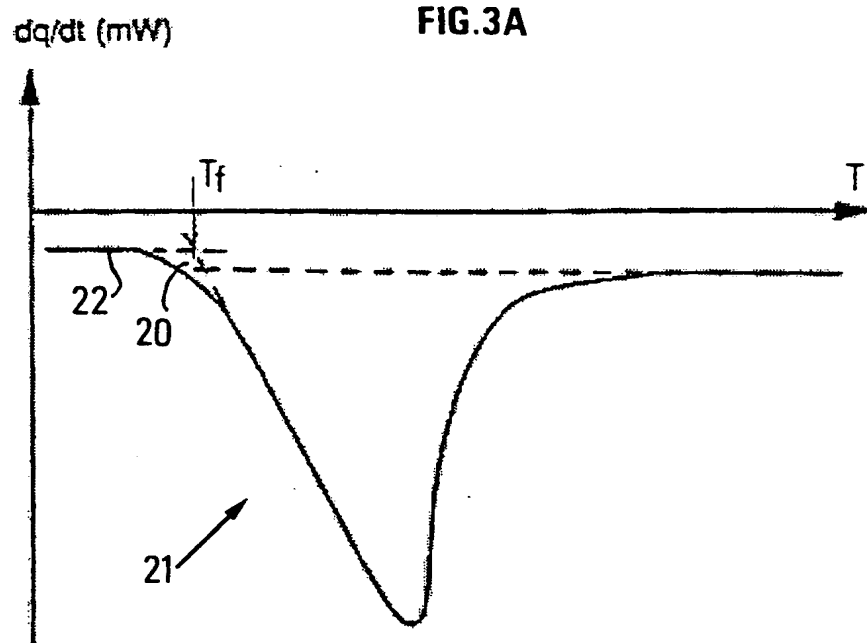
 $dq/dt$  (mW)

FIG.3B

